

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° d publication :

**2 336 708**

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 76 39131**

---

(54) Matière à copier photosensible renfermant une combinaison synergique d'initiateurs.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). G 03 C 1/68.

(22) Date de dépôt ..... 27 décembre 1976, à 14 h 26 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne  
le 27 décembre 1975, n. P 25 58 813.0 au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 29 du 22-7-1977.

---

(71) Déposant : HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, résidant en République Fédérale d'Allemagne.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Armengaud Aîné, 21, boulevard Poissonnière, 75002 Paris.

La présente invention concerne de nouvelles matières à copier photosensibles, qui peuvent être utilisées industriellement sous forme de couches solides ou sous forme d'une préparation liquide et qui sont constituées essentiellement par au moins un liant polymère, au moins un composé polymérisable à insaturation éthylénique et un système photo-initiateur formé d'au moins deux photo-initiateurs. Par composés polymérisables à insaturation éthylénique, on entend tant des monomères polyfonctionnels de faible poids moléculaire, capables de subir une polymérisation par addition, que des composés polyinsaturés de poids moléculaire élevé, qui subissent la photoréticulation.

Comme photo-initiateur pour la photopolymérisation de composés insaturés, on a décrit des substances des classes les plus diverses :

Il est connu d'utiliser des chalcones, des cétones ou des dicétones aromatiques, des quinones polynucléaires du type de l'anthraquinone ou de phénanthrène-quinone, des dérivés de benzanthrone ou des dérivés d'aza-benzanthrone, des composés nitrés-aromatiques, des composés hétérocycliques à cycles à six chaînons, comme par exemple les acridines, les phénazines, les quinoxalines, les quinazolines, les composés de pyrylium et les composés de thiapyrylium, les composés hétérocycliques à cycle à cinq chaînons, comme par exemple les benzothiazoles, les benzoxazoles ou les benzimidazoles, et les colorants organiques comme par exemple l'éosine, le bleu de méthylène ou la fuschine comme photo-initiateurs.

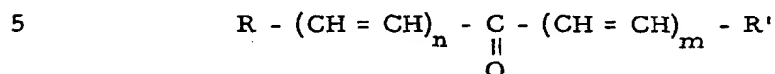
Ces photo-initiateurs ne conviennent, en raison de leur structure moléculaire, très souvent que pour des couches tout-à-fait particulières et perdent dans une grande mesure leur efficacité dans d'autres compositions polymérisables.

Dans de nombreux cas, il est nécessaire d'utiliser des quantités importantes d'un initiateur pour obtenir des densités élevées de réticulation, de sorte que la solubilité de l'initiateur dans la matière à copier photosensible limite sa possibilité d'utilisation.

On observe souvent une compatibilité insuffisante, en particulier dans le cas où la matière à copier est soumise à des variations élevées de température dans des conditions insatisfaisantes de stockage ou de transport. Il se produit une exsudation et/ou une cristallisation du photo-initiateur, ce qui a pour conséquence une diminution de la sensibilité à la lumière, diminue parfois

considérablement l'adhérence et altère fortement l'aptitude au stockage de la matière à copier.

On connaît par la demande de brevet allemand n° 2.060.575 publiée avant l'examen, l'utilisation de cétones insaturées du type :



comme photo-initiateur dans des matières à copier contenant des monomères comportant des groupes vinyle ou vinylidène. La photosensibilité des couches produites uniquement avec ces derniers composés n'est pas tout-à-fait satisfaisante même dans le cas de l'utilisation de quantités élevées et leur utilisation en combinaison avec des composés particuliers connus comme photo-conducteurs à partir du brevet allemand n° 1.137.625, comme par exemple des composés hétérocycliques polynucléaires substitués de manière appropriée, comportant des groupes présentant une activité de donneur d'électrons, ne satisfait pas non plus à l'exigence d'une photosensibilité pratique élevée accompagnée simultanément d'une densité élevée de réticulation, comme elle est requise pour des matériaux photorésistants qui doivent résister à des bains galvaniques agressifs.

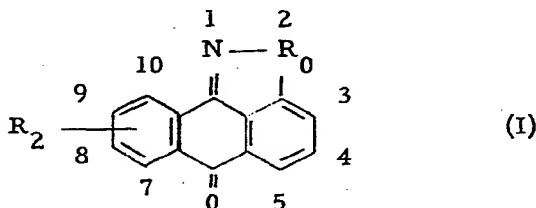
La présente invention avait de ce fait pour but de trouver un système de photo-initiateur présentant une bonne compatibilité avec tous les ingrédients présents dans la matière à copier, lequel peut être utilisé de préférence pour la photopolymérisation d'acrylates et d'alcoylacrylates monomères de faible poids moléculaire et lequel confère à la présente matière à copier une photosensibilité pratique très bonne, accompagnée d'une densité de réticulation élevée.

On a maintenant trouvé que la photosensibilité pratique de matières à copier contenant comme photo-initiateurs des composés de formule générale I (voir ci-dessous) à côté d'un liant<sup>et</sup>/d'acrylates ou d'alcoylacrylates monomères, est augmentée avec un effet de synergie par addition d'un deuxième photo-initiateur constitué par un type de composé de formule II (voir ci-dessous), dont le groupe carbonyle est lié directement ou par l'intermédiaire d'un groupe vinyle avec un groupe p-dialcoylamino-aryle.

L'invention concerne une matière à copier photosensible contenant au moins un liant polymère, au moins un composé à insaturation éthylénique ayant au moins deux doubles liaisons polymérisables par addition, et un sys-

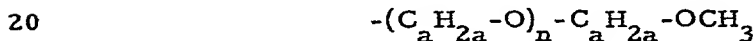
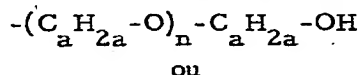
tème de photo-initiateur, et est caractérisée en ce que le système de photo-initiateur utilisé est constitué par au moins deux composants a et b, où

a) est au moins un composé de formule générale I :



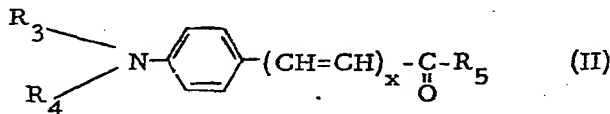
dans laquelle :

- 10  $R_0$  est un atome d'oxygène ou de soufre ou un groupe  $NR_1$  et  
 $R_1$  est un atome d'hydrogène, un radical hydrocarburé saturé ou insaturé, non substitué, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical hydrocarburé saturé ou insaturé ayant de 1 à 6 atomes de carbone, substitué par un groupe hydroxyle, alcoyle, alcoxycarbonyle, acyle, acyloxy et/ou un atome d'halogène, un groupe aralkyle ayant de 7 à 15 10 atomes de carbone, un groupe acyle ayant de 2 à 18 atomes de carbone ou un groupe polyalkylène-oxyde de formule générale :



dans laquelle :

- $a$  est un nombre compris entre 2 et 4, et  
 $n$  un nombre compris entre 1 et 10, et  
 $R_2$  est un atome d'hydrogène, un groupe alcoyle, un groupe alcoyle  
 25 ayant de 1 à 6 atomes de carbone, ou un atome d'halogène, et  
 b) est au moins un composé de formule générale II :



30 dans laquelle :

- $R_3$  est un groupe alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone,  
 $R_4$  est un groupe alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone,  
 $R_5$  est de l'hydrogène, un groupe alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un groupe alcoyle dont le groupe alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de  
 35 carbone, un groupe aryle ayant de 6 à 12 atomes de carbone ou un

groupe dialcoylaminostyryle et,

X est égal à 0 ou 1.

Pour des composés du type 6-oxo-anthra(1,9-cd)pyrazole-2 (6H) (formule I ;  $R_0 = NR_1$ ) l'hydrogène, des groupes alcoyle inférieurs non substitués ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 2 à 4 atomes de carbone, ainsi que des groupes alcoyle substitués par des groupes hydroxyle, alcoyle, alcoxycarbonyle, de préférence éthoxycarbonyle, acyle ou par de l'halogène, de préférence du chlore ou du brome, ayant de 1 à 6, de préférence de 2 à 4 atomes de carbone, entrent en ligne de compte comme substituants en position 2 ( $= R_1$ ), les chiffres 1 à 6 indiquant le nombre d'atomes de carbone disposés en chaîne droite dans le groupe alcoyle substitué.

Son en outre appropriés comme substituants en position 2, le groupe allyle, un groupe aralcoyle ayant de 7 à 10 atomes de carbone, de préférence le groupe benzyle ou tolyle, et un groupe acyle ayant de 2 à 18 atomes de carbone. Comme groupes acyle, on préfère les groupes allant de l'acétyl au stéaryl, les groupes benzoyle, méthoxybenzoyle, éthoxybenzoyle, méthylbenzoyle, benzosulfonyle ou tosyl.

Le substituant  $R_2$  dans le cycle à six chaînons du squelette de base de l'anthracène (formule I ;  $R_0 = O, S, NR_1$ ) peut se trouver en position 7, 8, 9 ou 10, de préférence en position 10, et peut être un atome d'hydrogène, ou d'halogène, de préférence du chlore ou du brome, ou un groupe alcoyle, de préférence méthoxy ou éthoxy, ou alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence méthyle ou éthyle.

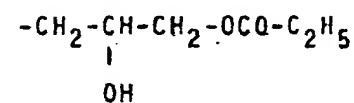
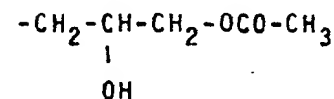
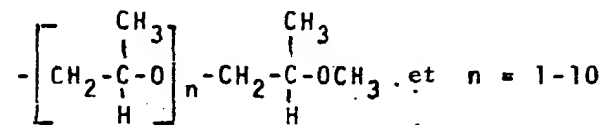
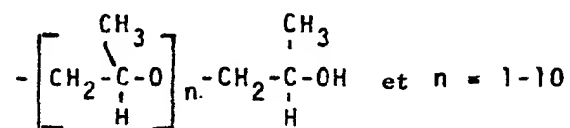
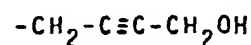
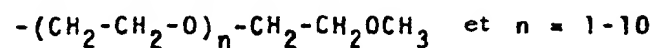
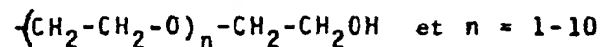
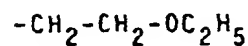
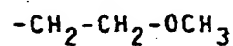
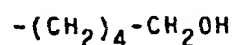
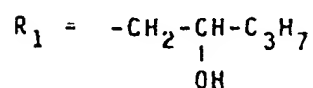
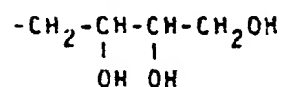
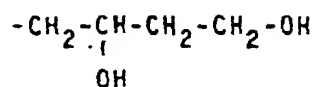
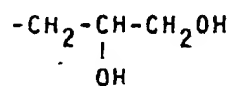
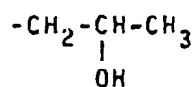
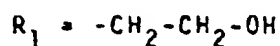
Pour des composés du type de formule II, des groupes alcoyle inférieurs, non substitués ayant de 1 à 6, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, qui peuvent être à chaîne droite ou ramifiée, entrent en ligne de compte comme substituants pour  $R_3$  et  $R_4$ , ceux-ci pouvant être identiques ou différents.

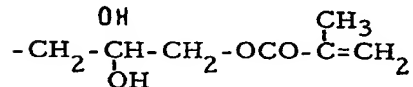
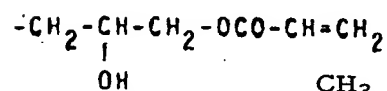
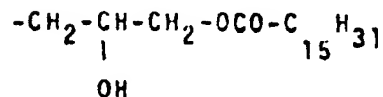
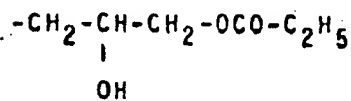
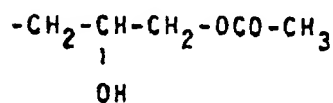
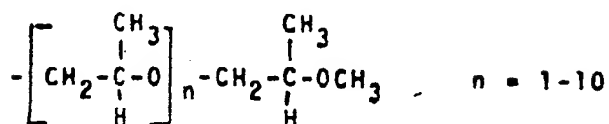
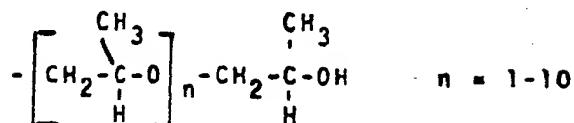
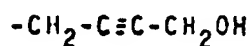
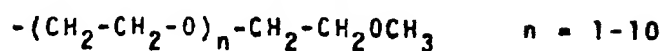
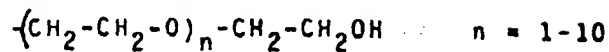
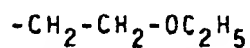
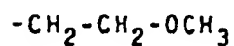
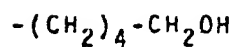
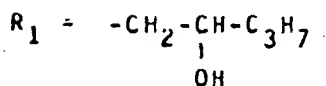
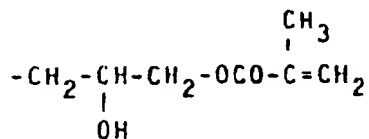
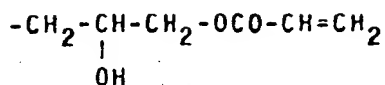
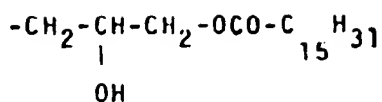
Le substituant  $R_5$  peut être un atome d'hydrogène, un groupe alcoyle inférieur ayant de 1 à 6, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe alcoyle, de préférence méthoxy, éthoxy, isopropoxy, propoxy ou butoxy, un groupe aryle ayant de 6 à 12 atomes de carbone, de préférence phényle, ou un groupe aryle substitué, de préférence tolyle, dialcoylaminophényle ou anisyle ou un groupe dialcoylaminostyryle.

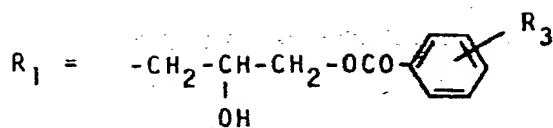
L'indice x peut être égal à 0 ou 1, de préférence à 0.

On peut utiliser individuellement, conformément à l'invention, par

exemples des composés de formule I où  $R_0$  est le groupe  $NR_1$ . Comme substituants en position 2, sont appropriés les groupes suivants :







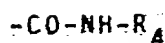
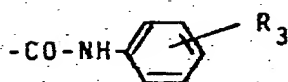
où  $R_3 = H,$

$OCH_3,$

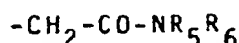
$OC_2H_5,$

$CH_3$  à  $C_4H_9,$

halogène



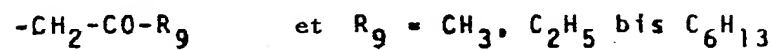
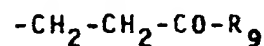
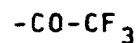
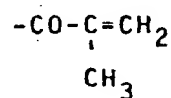
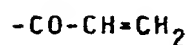
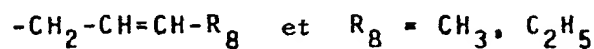
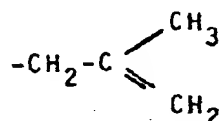
où  $R_4 = CH_3, C_2H_5$  bis  $C_9H_{19},$



où  $R_5; R_6 = H, CH_3, C_2H_5,$



où  $R_7 = OCH_3, OC_2H_5, \text{halogène}$



où

$R_2 = H, OCH_3, OC_2H_5$  ou  $Cl,$



On préfère les composés du type de la formul I indiqués  
au tableau.

TABLEAU I

N° du composé	Substituants		R <sub>2</sub>
	R <sub>O</sub>	R <sub>1</sub>	
I 1	O	-	H
I 2	S	-	H
I 3	NR <sub>1</sub>	H	H
I 4	NR <sub>1</sub>	CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
I 5	NR <sub>1</sub>	CO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · p-OCH <sub>3</sub>	H
I 6	NR <sub>1</sub>	CO-C <sub>17</sub> H <sub>35</sub>	H
I 7	NR <sub>1</sub>	CO-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	H
I 8	NR <sub>1</sub>	CO-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H
I 9	NR <sub>1</sub>	CO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
I 10	NR <sub>1</sub>	CO-CH <sub>3</sub>	H
I 11	NR <sub>1</sub>	SO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · p-CH <sub>3</sub>	H
I 12	NR <sub>1</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H
I 13	NR <sub>1</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H
I 14	NR <sub>1</sub>	Allyl	H
I 15	NR <sub>1</sub>	Benzyl	H
I 16	NR <sub>1</sub>	CH <sub>2</sub> -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
I 17	NR <sub>1</sub>	CH <sub>2</sub> -CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
I 18	NR <sub>1</sub>	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H
I 19	NR <sub>1</sub>	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
I 20	NR <sub>1</sub>	CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
I 21	NR <sub>1</sub>	CO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> p - OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
I 22	NR <sub>1</sub>	CO-C <sub>17</sub> H <sub>35</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
I 23	NR <sub>1</sub>	CO-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
I 24	NR <sub>1</sub>	CO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
I 25	NR <sub>1</sub>	CO-CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
I 26	NR <sub>1</sub>	Benzyl	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

Tableau I (suite)

N° du composé	Substituants		
	R <sub>0</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
I 27	NR <sub>1</sub>	CH <sub>2</sub> -CO-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
I 28	NR <sub>1</sub>	CH <sub>2</sub> -CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
I 29	NR <sub>1</sub>	CH <sub>2</sub> -CH(OH)-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
I 30	NR <sub>1</sub>	H	Cl
I 31	NR <sub>1</sub>	CH <sub>2</sub> -CH(OH)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Cl
I 32	NR <sub>1</sub>	CH <sub>2</sub> -CH(OH)-CH <sub>2</sub> Cl	Cl
I 33	NR <sub>1</sub>	CO-CH <sub>3</sub>	Cl

Comme composés de formule II, on peut par exemple utiliser conformément à l'invention, les composés énumérés dans le tableau II ci-dessous.

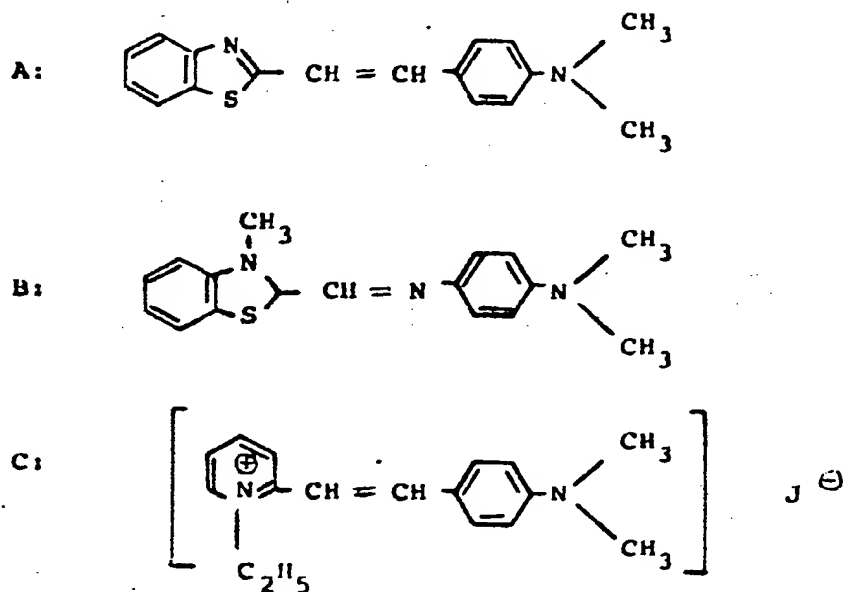
TABLEAU II

N° du composé	Substituants			
	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	x
II 1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0
II 2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	0
II 3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0
II 4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0
II 5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0
II 6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	0
II 7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
II 8	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0
II 9	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0
II 10	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	0
II 11	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH=CH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -p-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1
II 12	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1
II 13	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	1
II 14	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0
II 15	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · N · (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	0

Le mécanisme de l'effet de synergie n'est pas connu. Du fait de la combinaison conforme à l'invention des composés de formule I avec les composés de formule II, on obtient de manière surprenante, dans nombre de cas, une augmentation de la photosensibilité qui atteint un ordre de grandeur supérieur à la somme des effets individuels des composés individuels utilisés.

Même si tous les composés de formule II comportent un groupe p-dialcoylaminophényle, la présence de ce groupe seule n'est pas suffisante pour prédire un effet de synergie pour des composés de ce type.

Cela ressort du fait que le composé I 18 ne forme pas avec les composés A, B ou C, une combinaison photo-initiatrice possédant un effet de synergie. Soit l'activité du composé I 18 n'est pas augmentée par les trois composés mentionnés (A, B), soit elle se trouve même diminuée (C).



La nette augmentation de l'effet photo-initiateur des composés de formule I avec les composés de formule II est d'autant plus surprenante.

L'effet de synergie est très marqué pour tous les rapports de mélange, ce qui ressort nettement de l'exemple 4 figurant ci-dessous.

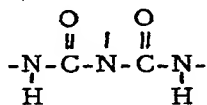
Les rapports en poids des composés utilisés de formule I et de formule II varient dans de larges limites et sont compris entre 2:98 et 98:2. On préfère les limites comprises entre 80:20 et 20:80, en particulier entre 40:60 et 60:40.

Des matières à copier conformes à l'invention contiennent comme constituants essentiels, des liants, des composés organiques polymérisables

liquides et/ou solides et des mélanges de photo-initiateurs des deux types décrits ci-dessus des formules I et II.

Comme monomères sont appropriés les composés à insaturation éthylénique comme par exemple les esters de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique qu'on trouve dans le commerce, entre autres, les esters du diéthylèneglycol, du triéthylèneglycol, du tétra-éthylèneglycol et du polyéthylèneglycol, du triméthyloléthane et du triméthylolpropane, le diacrylate de diglycérine, le diacrylate d'éther de gafacol et de glycérine, le diacrylate de néopentylglycol, le diacrylate de 2, 2-diméthylolbutanol-(3), les esters insaturés de pentaérythrite, comme décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.261.686, les produits de la réaction de triméthylolpropane, d'oxyde d'alcoylène et d'acides acryliques ou méthacryliques conformément au brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.380.831 et les acrylates ou méthacrylates de polyesters contenant les groupes hydroxyle. Ces derniers et d'autres monomères qui conviennent à l'utilisation dans les couches de photopolymère conformes à l'invention, sont par exemple décrits dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 2.760.863 et 3.060.023.

On peut utiliser de la même manière les monomères contenant des groupes uréthane connus par la demande de brevet allemand OS n° 2.064.079, ou bien les monomères contenant le groupe biuret :



connus par la demande de brevet allemand OS n° 2.361.041.

Comme le montre cette énumération, l'invention n'est pas limitée à l'utilisation d'un monomère polymérisable spécifique quelconque, il suffit que le monomère comporte au moins deux doubles liaisons éthyléniques et soit capable de subir une polymérisation par addition. Lorsqu'on utilise des composés poly-insaturés de poids moléculaire élevé, ceux-ci doivent être eux-mêmes accessibles à la photoréticulation ou doivent être accessibles ensemble avec un monomère de faible poids moléculaire, à la polymérisation par addition. Pour l'utilisation dans les matières à copier photosensibles, sont par exemple appropriés les composés insaturés énumérés ci-dessous :

Les polycinnamates de vinyle et les prépolymères d'esters insaturés, par exemple le prépolymère d'isophtalate de diallyle ou les allylimides polymères décrits dans la demande de brevet allemand OS n° 2.203.732, ainsi que

les polyvinylacétals avec des groupes vinylidène extra-linéaires conformément au brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.902.710.

Les monomères mise en oeuvre, soit du commerce, soit fabriqués par l'entreprise elle-même, contiennent normalement de faibles quantités (environ de 50 à 100 ppm) d'un inhibiteur empêchant une polymérisation induite thermiquement.

Lorsque les matières à copier conformes à l'invention doivent supporter des conditions extrêmes de stockage, la quantité de l'inhibiteur ajouté peut être augmentée à 1 %, par rapport au monomère utilisé.

Comme inhibiteurs thermiques, sont appropriés entre autres les composés suivants :

p-méthoxyphénol, hydroquinone, alcoyl-quinones et alcoyl-hydroquinones, aryl-quinones et aryl-hydroquinones, tert.-butylcatéchol, pyrogallol, résinate de cuivre, naphtylamines,  $\beta$ -naphtol, chlorure cuivreux, 2,6-di-tert.-butyl-p-crésol, phénothiazine, pyridine, nitrobenzène et dinitrobenzène, p-toluquinone, chloranile ainsi que les colorants de thiazine comme par exemple le bleu G de thionine.

Les matières à copier photopolymérisables peuvent en outre contenir, de manière connue, un ou plusieurs liants, par exemple des polyamides solubles dans des solvants, des polyacétates de vinyle, des polyacrylates ou polyméthacrylates de méthyle, des polyvinylbutyrals, des éthers de cellulose ou des esters de cellulose, des éthers de polyalcoylène, des polymères de condensation de glycols avec des diacides, des copolymérisats de styrène/anhydride maléique solubles ou gonflables ou ramollissables dans les alcalis, les copolymérisats d'éthylène et d'anhydride maléique ou de méthacrylate d'alcoyle et d'acide méthacrylique conformément à la demande de brevet allemand OS n° 2.064.080, des terpolymères de styrène, de méthacrylate d'alcoyle et d'acide méthacrylique conformément à la demande de brevet allemand OS n° 2.363.806, les copolymérisats de méthacrylate de méthyle et de N-(p-toluènesulfonyl)carbamate de ( $\beta$ -méthacryloxy)éthyle conformément à la demande de brevet allemand OS n° 2.027.466, des résines maléiques, des résines de terpène-phénol et des substances analogues.

Etant donné que le développement est souvent effectué au moyen de révélateurs aqueux-alcalins, on utilise de préférence des liants qui sont solubles dans les alcalis ou qui peuvent être ramollis dans des alcalis aqueux.

Comme exemples de tels liants, on peut citer les copolymérisats de styrène et d'anhydride maléique et de méthacrylate d'alcoyle avec l'acide méthacrylique, les terpolymères de styrène, de méthacrylate d'alcoyle et d'acide méthacrylique, les résines maléiques ainsi que les copolymères décrits dans la  
5 demande de brevet allemand OS n° 2.205.046.

On peut en outre ajouter aux matières à copier des plastifiants, des agents produisant l'adhérence, des donneurs d'hydrogène, des capteurs d'oxygène, des colorants, des pigments, des agents formant les couleurs, des agents d'absorption des rayons ultraviolets et des agents de réglage sensito-  
10 métrique.

Le type et la quantité de ces additifs sont déterminés par le domaine d'application prévu pour la matière à copier conforme à l'invention. En outre il y a lieu de prendre soin que les substances ajoutées n'absorbent pas de proportion trop élevées de la lumière actinique requise pour le processus  
15 d'initiation et qui ne diminuent pas ainsi la sensibilité pratique à la lumière.

Comme plastifiants<sup>appropriés</sup>, on peut citer par exemple le phtalate de dibutyle, l'adipate de diiso-octyle, les esters nitriques, les phosphates d'alcoyle et d'aryle, les paraffines chlorées, les glycols ou les polyols aliphatiques. Si l'on veut assurer une aptitude impeccable au stockage en présence d'une  
20 humidité élevée de l'air, on utilise de préférence des plastifiants insolubles dans l'eau.

Les agents produisant l'adhérence sont toujours utilisés lorsque les matières à copier photosensibles sont soumises à des contraintes particulières, comme par exemple lors de l'utilisation comme matériaux photo-  
25 résistants. Comme agents produisant l'adhérence se sont révélés avantageux, dans ce cas, les silanes organiques monomères ou polymères, les composés hétérocycliques contenant de l'azote, tels que ceux décrits dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3.645.722, 3.622.234 et 3.827.908, les mercaptans hétérocycliques connus de la demande de brevet allemand OS n°  
30 2.028.773, ainsi que les anilides des acides mercapto-alcanoliques connus de la demande de brevet allemand OS n° 2.448.821 ou les esters mercapto-alcanoliques connus de la demande de brevet allemand OS n° 2.448.850.

Comme donneurs d'hydrogène, il y a lieu d'utiliser de manière connue, par exemple des substances avec des groupes éther aliphatiques ou des  
35 composés  $\beta$ -dicarbonylés cycliques. Eventuellement cette fonction peut aussi

être remplie par des liants ou par la substance polymérisable, lorsque ceux-ci possèdent un atome d'hydrogène labile.

Les matières à copier photopolymérisables peuvent en outre contenir des colorants et/ou des pigments qui peuvent agir tant comme agents de contraste que comme agents de renforcement de la couche. Les colorants entrant en ligne de compte sont par exemple indiqués dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3.218.167 et 3.884.963.

Les matières à copier conformes à l'invention, peuvent en outre contenir des agents d'absorption UV, qui servent comme filtres de protection contre la formation d'un halo. Des substances appropriées non colorantes sont par exemple décrites dans la demande de brevet allemand OS n° 2.243.182.

Conformément à l'invention, on préfère la répartition pondérale suivante des constituants les plus importants dans la matière à copier photosensible, les pourcentages indiqués étant des pourcentages en poids par rapport à la teneur<sup>totale</sup>/en solides :

liant 15 - 99 % ; monomères 1 - 75 % ; mélange de photo-initiateurs 0,1 - 10 % ; donneur d'hydrogène 0,5 - 10 % ; plastifiant 0 - 15 % ; agent produisant l'adhérence 0 - 15 % ; colorant ou pigment 0 - 30 %.

Les matières à copier photosensibles conformes à l'invention peuvent être utilisés industriellement sous forme d'une solution ou d'une dispersion, par exemple sous forme d'un laque dite à copier, qui est déposée par l'utilisateur lui-même sur un support individuel, comme on a par exemple l'habitude de le faire pour l'attaque chimique des formes d'impression, pour la production des circuits copies ou des patrons, pour la production d'inscriptions sur des plaques, de formes sérigraphiques et d'articles analogues, et est exposée et développée suivant l'image, après le séchage. Dans ce cas, on dissout les constituants de la matière à copier conforme à l'invention dans un solvant approprié. Comme solvants sont appropriés les alcools, les cétones, les esters, les éthers, les amides, les hydrocarbures et les substances analogues. Les éthers partiels des glycols ou des céto-alcools se sont révélés comme des solvants favorables ; le choix du solvant dépend cependant dans une grande mesure du choix du liant.

La matière à copier photosensible conforme à l'invention peut cependant également être mise dans le commerce, en particulier sous forme d'une couche photopolymérisable solide se trouvant sur le matériel de support

pour la fabrication de formes d'impression, d'images en relief, de réserves d'attaques chimiques, de patrons, de matrices, de formes sérigraphiques, de copies individuelles et d'articles analogues. Une application particulièrement importante est constituée par des plaques d'impression présensibilisées aptes  
5 au stockage pour l'impression à plat, en relief et en creux.

Le dépôt du revêtement sur le matériel de support a lieu à partir de solvants organiques correspondants ou de mélanges de solvants, c'est-à-dire par coulée, pulvérisation ou immersion.

Comme supports de couche sont par exemple appropriés le magnésium, le zinc, le cuivre, l'aluminium rendu rugueux mécaniquement, chimiquement ou électrochimiquement, l'aluminium anodisé, l'acier, mais également les feuilles en polyester ou en acétate, les gazes de perlon, etc... dont la surface peut être soumise si nécessaire à un traitement préalable. Le matériel de support peut dans ce cas remplir le rôle d'un support définitif ou d'un  
10 support intermédiaire dont on transfère la matière à copier photosensible sur la pièce à travailler au moyen d'un laminage. Pour la fabrication de couches épaisses de photopolymère, dont l'épaisseur peut être de quelques dixièmes de millimètres, la matière à copier conforme à l'invention peut aussi être malaxée, sans dissolution dans un solvant, par exemple dans un dispositif à trois  
15 cylindres et peut être pressée hydrauliquement sur la feuille de support pendant 1 minute à 90 °C avec une force de 30.000 à 50.000 kg.

En général, il est avantageux de mettre les matières à copier photosensibles conformes à l'invention à l'abri de l'oxygène atmosphérique, pendant l'exposition, lorsque la réticulation est produite uniquement par la polymérisation des monomères à insaturation éthylénique, étant donné que cet oxygène est fixé très facilement par les radicaux se formant dans la couche et que ceux-ci sont désactivés. Une telle mise à l'abri est obtenue d'une manière simple au moyen d'une couche formant barrière, imperméable à l'oxygène, comme elle est par exemple décrite dans les demandes de brevets allemands OS n°  
25 1.572.153 et 2.036.585.

Dans le cas où l'on utilise dans la matière à copier photosensible un composé de poids moléculaire élevé accessible à une réaction de réticulation photochimique et que la réticulation n'est pas produite exclusivement ou de manière prédominante par des acrylates ou des acrylates d'alcoyle de faible  
35 poids moléculaire, une telle couche formant barrière n'est pas requise, étant donné que cette photo réticulation conduit, également en présence d'oxygène,



à la différenciation désirée entre les emplacements impressionnés et non impressionnés.

Le matériel d'enregistrement fabriqué avec les matières à copier photosensibles sert d'une part à la création d'images sur des supports appropriés ou de feuilles réceptrices, d'autre part à la préparation de reliefs qui sont  
5 utilisés comme formes d'impression, formes sérigraphiques, réserves, ou comme articles analogues. En outre, il est cependant également possible d'utiliser les matières à copier photosensibles pour la formulation de laques durcissant sous l'effet des rayons ultraviolets, qui peuvent être utilisés comme protection superficielle, ou pour la formulation d'encres d'impression durcissant  
10 sous l'action d'un rayonnement ultraviolet, qui ne sèchent pas physiquement et qui ne sont pas réticulées chimiquement avec formation de liaisons transversales induite par l'oxygène. Le séchage a lieu photochimiquement et de ce fait particulièrement rapidement et sans pollution de l'environnement.

Les formes d'impression, les formes sérigraphiques, les réserves et les articles analogues sont produits à partir des matériaux d'enregistrement appropriés de la manière habituelle dans la pratique, c'est-à-dire qu'après exposition sous un original approprié, on élimine les emplacements sans image qui sont restés solubles par traitement avec des solvants appropriés, par exemple  
15 des solutions alcalines aqueuses.  
20

Le développement peut cependant aussi être obtenu au moyen d'autres procédés, c'est-à-dire en utilisant d'autres différences physiques connues dans la pratique entre les emplacements à image durcis et les emplacements sans image non durcis, par exemples des différences en ce qui concerne le point  
25 de fusion, l'état collant, l'adhérence, la transparence optique et les propriétés analogues.

L'invention sera maintenant expliquée plus en détail au moyen des exemples non limitatifs suivants.

Toutes les indications de quantités sont en poids, sauf indication  
30 contraire.

Les dénominations p.p. (parties en poids) et p.v. (parties en volume) sont dans le rapport  $\text{g/cm}^3$ .

#### Exemple 1

On dissout 140,0 p.p. d'un copolymère formé de 85,8 p.p. de  
35 méthacrylate de méthyle et de 12,5 p.p. d'acide méthacrylique ayant un poids

moléculaire moyen de 35000 et un indice d'acide de 86,  
140,0 p.p. de triacrylate de pentaérythrite, et  
1,5 p.p. d'acétate de tri-[4-(méthyl-phénylamino)phényl]-méthyle  
dans 1400,0 p.p. de monoéthyléther d'éthylèneglycol.

- 5 A une série de telles solutions, on ajoute chaque fois 7,0 parties  
en poids d'un initiateur ou un mélange de 3,6 p.p. d'un initiateur de formule I  
et de 3,5 p.p. d'un initiateur de formule II.

On filtre les solutions et on les projette au moyen d'une centrifugeuse à plaques (100 tours/minute) sur une feuille en aluminium rendue rugueuse électrochimiquement et on sèche.

Après le séchage, on revêt les échantillons de plaques d'une solution aqueuse de :

- 2,0 p.p. de carboxyméthylcellulose  
1,0 p.p. de sucre de canne  
15 1,0 p.p. de saponine et  
0,12 p.p. d'acide sorbique dans  
267,0 p.p. d'eau

(environ  $0,6 \text{ g/m}^2$ ), on sèche et on expose chaque fois pendant 2 minutes sous un coin à demi-teintes ayant 21 gradations fabriqué par la Société Eastman  
20 Kodak Co., dont l'écart de densité est compris entre 0,05 et 3,05, avec des accroissements de densité de 0,15 (Kodak, Photographic Step Tablet N° 2).  
Comme source lumineuse, on se sert d'une lampe à lumière ponctuelle Xenokop de 8000 W (distance de 72 cm).

On applique alors par frottement sur les plaques un révélateur  
25 constitué par 1,5 p.p. de métasilicate de sodium monohydraté, 0,3 p.p. de polyéthylèneglycol 6000, 0,06 p.p. d'acide lévulique, et 0,03 p.p. d'hydroxyde de strontium octahydraté dans 100 p.p. d'eau, ayant un pH de 11,9 pendant 30 secondes pour l'élimination des emplacements sans image et on rince ensuite à l'eau. Si l'on traite les couches à copier de cette manière, les gradations de  
30 coin Kodak entièrement reproduits fournissent une mesure de l'activité d'initiation des initiateurs ou des mélanges d'initiateurs examinés, c'est-à-dire que la photosensibilité pratique est d'autant plus élevée que le nombre de gradations de coin est plus élevé.

Dans le tableau III, on montre pour les combinaisons d'initiateurs  
35 examinées dans chaque cas, le nombre de gradations du coin entièrement repro-

duits, sans tenir compte des gradations de transition subséquentes avec une coloration partielle. Les photosensibilités de deux gradations contigües se distinguent par un facteur  $\sqrt{2}$ , la gradation 0 correspond à la densité optique 0,05 (absorption propre du matériel de la pellicule).

TABLEAU III

Types d'initiateur :		N° de l'essai	gradations de coin
I	II		
I 9		1	1
I 14		2	1
I 15		3	3
	II 1	4	1
	II 3	5	0
	II 6	6	0
	II 9	7	0
	II 15	8	1
I 9	II 1	9	7
I 9	II 3	10	8
I 9	II 6	11	9
I 9	II 9	12	6
I 9	II 15	13	3
I 14	II 1	14	6
I 14	II 3	15	10
I 14	II 6	16	10
I 14	II 9	17	7
I 14	II 15	18	5
I 15	II 1	19	8
I 15	II 3	20	8
I 15	II 6	21	8
I 15	II 9	22	9
I 15	II 15	23	4

Exemple 2

Cet exemple montre l'influence de différents composés de formule II sur un composé défini de formule I (I 18).

On dissout :

- 5 140,0 p.p. d'un copolymère formé de 85 p.p. de méthacrylate de méthyle et de 15 p.p. d'acide méthacrylique ayant un poids moléculaire moyen de 43.000 et un indice d'acide de 86,  
 140,0 p.p. de triacrylate de triméthyloléthane, et  
 1,5 p.p. d'un colorant azoïque bleu obtenu par copulation du sel  
 10 de 2,4-dinitro 6-chloro-benzènediazonium avec la 2-méthoxy 5-acétylamino N-cyano-éthyl-N-hydroxyéthylaniline dans  
 1400,0 p.p. de monoéthyléther d'éthylèneglycol.

- A une série de telles solutions, on ajoute soit 5,0 p.p. d'un s ul  
 initiateur / soit 5,0 p.p. d'un mélange de 2,5 p.p. du composé de formule I 18 et  
 15 de 2,5 p.p. de différents composés de formule II.

On filtre les solutions et on les projette au moyen d'une centrifugeuse à plaques (100 tours/minute), sur une feuille en aluminium rendue rugueuse par voie électrochimique et anodisée.

- Après le séchage, on revêt les échantillons de plaque d'une solution de :  
 20

3,5 p.p. d'alcool polyvinylique et  
 1,0 p.p. de lauryl-éther-sulfate de sodium dans  
 96,5 p.p. d'eau,

- qui présente une viscosité d'environ 16 cP et on sèche. Le traitement ultérieur a lieu comme décrit dans l'exemple 1. Le tableau IV donne la photosensibilité relative des échantillons ainsi obtenus.  
 25

Tableau IV

	Types d'initiateur		N° de l'essai	gradations de coin
	I	II		
30	1 18		24	1
		11 14	25	0
		11 11	26	0
		11 2	27	aucune image
		11 15	28	0
35		11 12	29	0

Tableau IV (suite)

Types d'initiateurs		N° de l'essai	gradations de coin
I	II		
5	11 13	30	0
	11 6	31	0
	1 18	32	7
	1 18	33	4
	1 18	34	12
10	1 18	35	8
	1 18	36	5
	1 18	37	6
	1 18	38	11

Exemple 3

15 Cet exemple sert à montrer l'influence d'un seul composé initiateur de formule II sur différents composés initiateurs de formule I.

L'essai est effectué de manière entièrement analogue à l'exemple 2. Comme initiateurs de formule I, on utilise différents composés, comme initiateurs de formule II, on se sert du composé II 1.

20 Les résultats sont indiqués dans le tableau V.

TABLEAU V

Types d'initiateur		N° de l'essai	gradations de coin
I	II		
25	1 1	39	1
	1 9	40	5
	1 17	41	4
	1 18	42	1
	1 28	43	0
30	11 1	44	1
	1 1	45	10
	1 9	46	12
	1 17	47	12
	1 18	48	11
	1 28	49	8

35

Exemple 4

Cet exemple montre les limite dans lesquelles on peut faire varier me rapport de mélange des deux composants du système des initiateurs, sans que l'on perde leffet de synergie.

- 5 On dissout :
- 140,0 p.p. d'un copolymère formé de 85 p.p. de méthacrylate de méthyle et de 15 p.p. d'acide méthacrylique ayant un poids moléculaire approximatif moyen de 43.000,
- 140,0 p.p. de triacrylate de triméthyloléthane et
- 10 1,5 p.p. du colorant bleu décrit dans l'exemple 2, dans
- 1400,0 p.p. de monoéthyléther d'éthylèneglycol.
- A une série de telles solutions, on ajoute chaque fois 5,0 p.p. de l'initiateur I 1 ou de l'initiateur II 1, ou
- 5,0 p.p. de mélanges de ces deux initiateurs.
- 15 L'essai est effectué de manière entièrement analogues aux exemples 2 et 3. Les résultats des essais sont indiqués dans le tableau VI.

Tableau VI

	Types d'initiateur		N° de l'essai	Gradations de coin
	I 1	II 1		
20	5,0 p.p.		39	1
	4,0 p.p.	1,0 p.p.	50	8
	3,0 p.p.	2,0 p.p.	51	9
	2,5 p.p.	2,5 p.p.	45	10
	2,0 p.p.	3,0 p.p.	52	11
25	1,0 p.p.	4,0 p.p.	53	10
	0,5 p.p.	4,5 p.p.	54	9
	0,25 p.p.	4,75 p.p.	55	8
		5,0 p.p.	44	1

Exemple 5

- 30 Dans cet exemple on compare des composés de formule I portant des substituants différents en position 10.

On dissout :

- 140,0 p.p. d'un copolymère formé de 87,5 p.p. de méthacrylate de méthyle et de 12,5 p.p. d'acide méthacrylique ayant un poids moléculaire
- 35 moy n de 35.000;

140,0 p.p. de triacrylate de triméthyléthane et  
1,0 p.p. du colorant bleu décrit dans l'exemple 2,

dans

1400,0 p.p. de monoéthyléther d'éthylèneglycol.

5

A une série de ces solutions, on ajoute :

5,0 parties en poids d'un seul initiateur ou chaque fois

2,5 parties en poids de deux initiateurs.

L'évaluation a lieu comme indiqué à l'exemple 1. Les résultats sont réunis dans le tableau VII .

10

Tableau VII

Types d'initiateur		N° de l'essai	Gradations de coin
I	II		
1 18		56	1
1 18	11 1	57	9
15 1 29		58	aucune image
1 29	11 1	59	4
1 31		60	1
1 31	11 1	61	6
	11 1	62	1

20 Exemple 6

Cet exemple montre que l'effet de synergie des systèmes d'initiateurs conformes à l'invention agit pleinement même dans des matières à copier photosensibles, contenant des composés polyinsaturés de poids moléculaire élevé.

25

On prépare différentes solutions à partir de 360,0 p.p. de prépolymérisat d'isophtate de diallyle et 90,0 p.p. de triacrylate de pentaérythrite dans 2900,0 p.p. de 2-méthyl 2-méthoxypentanone-4.

30

On ajoute aux solutions individuelles soit 16,0 p.p. d'un seul initiateur, soit 8,0 p.p. de chacun des deux initiateurs de formule I et de formule II à utiliser en mélange et on agite, jusqu'à ce que les substances solides se soient dissoutes. On filtre les solutions et on les projette au moyen d'une centrifugeuse à plaques à 100 tours/minutes sur une feuille en aluminium rendue rugueuse par voie mécanique. Après séchage pendant 15 minutes à 50°C, on les expose sous un coin gris à demi-teintes ayant 21 gradations (Kodak Photographic Step Tablet

n° 2) à une lampe à lumière ponctuelle à xénon de 8000 W à une distance de 72 cm dans un cadre copieur à vide.

Après l'exposition, on traite les échantillons pendant 60 secondes dans un bain de 1, 1, 1-trichloréthane et ensuite on les arrose avec du solvant pur. On traite ensuite la plaque pendant 45 secondes avec le liquide d'attaque chimique décrit dans la demande de brevet allemand OS n° 1.940.280, en utilisant un tempon en peluche, le liquide d'attaque chimique étant formé de :

80,0 p.v. de gomme arabique (14° Bé)  
 12,0 p.v. d'acide phosphorique (à 85 %)  
 0,2 p.v. de HF (50 %)  
 0,5 p.v. de  $H_2O_2$  (à 30 %), et  
 7,3 p.v. d'eau.

On enduit ensuite les emplacements en image d'encre grasse.

La comparaison des photosensibilités relatives a lieu d'une manière exactement identique à l'exemple 1.

Les résultats de l'évaluation sont indiqués dans le tableau VIII.

Tableau VIII

Type d'initiateur		N° de l'essai	Gradations de coin
I	II		
20	11 1 (8,0 p.p.)	63	8
	11 1 (16,0 p.p.)	64	8
	1 2	65	4
	1 2	66	13
	1 4	67	7
25	1 4	68	14
	1 6	69	6
	1 6	70	15
	1 7	71	5
	1 7	72	13
30	1 8	73	8
	1 8	74	13
	1 9	75	8
	1 9	76	15
	1 12	77	3
35	1 12	78	14



Tableau VIII (suite)

Type d'initiateurs		N° de l'essai	Gradations en coin
I	II		
	1 13	79	3
5	1 13      11 1	80	13
	1 15	81	8
	1 15      11 1	82	15
	1 16	83	7
	1 16      11 1	84	16
10	1 17	85	7
	1 17      11 1	86	15
	1 24	87	3
	1 24      11 1	88	13
	1 29	89	3
15	1 29      11 1	90	13
	1 30	91	1
	1 30      11 1	92	14
	1 33	93	6
	1 33      11 1	94	16

20 Exemple 7

On filtre la solution décrite dans l'essai n° 32, tableau IV

formée de :

- 140,0 p.p. d'un copolymère de 85 p.p. de méthacrylate de méthyle et de
- 25      15 p.p. d'acide méthacrylique,  
          140,0 p.p. de triacrylate de triméthyloléthane,  
          1,5 p.p. de colorant bleu décrit dans l'exemple 2,  
          2,5 p.p. du composé I 18 et  
          2,5 p.p. du composé II 14 dans
- 30      1400,0 p.p. du monoéthyléther d'éthylèneglycol,
- et on la projette au moyen d'une centrifugeuse à plaques à 100 tours/minute sur une feuille en aluminium rendue rugueuse par voie électrochimique et anodisée. Après le séchage de la plaque revêtue dans une étuve de séchage à circulation d'air, on revêt celle-ci de la solution décrite à l'exemple 2, formée

d'alcool polyvinylique et de lauryl-éther-sulfate de sodium dans de l'eau et on sèche à nouveau.

Après exposition de la plaque dans un dispositif d'exposition à xénon de 8 kW (distance de 72 cm) sous un modèle négatif, on développe la plaque, au moyen d'un tampon à peluche, avec la solution de révélateur alcalin, décrite à l'exemple 1, formée de métasilicate de sodium, de polyéthylèneglycol 6000, d'acide lévulique et d'hydroxyde de strontium dans de l'eau. Après essuyage avec une solution d'acide phosphorique à 1 %, on encrè les emplacements à image avec une encre grasse.

Au moyen de cette forme d'impression planographique, on imprime plusieurs dizaines de milliers d'exemplaires impeccables sur une presse offset.

#### Exemple 8

On filtre une solution de :

140,0 p.p. d'un copolymère formé de 85 p.p. de méthacrylate de méthyle et de 15 p.p. d'acide méthacrylique ( $PM \approx 43.000$ )

140,0 p.p. de triacrylate de triméthyloléthane,

1,6 p.p. du colorant bleu décrit à l'exemple 2,

2,5 p.p. du composé I 9, et

2,5 p.p. du composé II 2 dans

1400,0 p.p. du monoéthyléther d'éthylèneglycol et

on projette au moyen d'une centrifugeuse à plaques sur la surface en chrome d'une plaque en laiton à chromage mat et on sèche ensuite la plaque.

On revêt ensuite la plaque de la solution décrite à l'exemple 2 d'alcool polyvinylique et de lauryl-éther-sulfate de sodium dans de l'eau et on sèche à nouveau.

Après une exposition pendant 2 minutes sous un modèle positif dans un cadre de copieur (lampe à lumière ponctuelle à xénon de 8 kW, distance de 72 cm), on développe avec la solution de révélateur aqueuse alcaline décrite à l'exemple 1, par essuyage au moyen d'un tampon en peluche.

On élimine ensuite pendant 2 minutes la couche de chrome au moyen d'un liquide d'attaque chimique pour le chrome qu'on trouve dans le commerce, contenant 42,4 % de  $CaCl_2$ , 9,8 % de  $ZnCl_2$  et 10,8 % de HCl et 37 % de  $H_2O$ . Après rinçage à l'eau, on élimine la couche à copier par immersion dans de l'acétone et on traite l'image par une encre grasse après l'avoir encore une fois rincée et puis essuyée avec de l'acide phosphorique dilué à 1 %.

On obtient une plaque d'impression planographique impeccable à plusieurs métaux, permettant l'obtention d'un nombre de tirages très élevé.

Exemple 9

- 5 Dans la demande de brevet allemand OS n° 2.203.732 (exemple 12) on décrit la préparation d'un composé photoréticulable formé d'un polymère de méthylvinyléther/anhydride maléique) et d'allylamine.

On dissout :

- 600,0 p.p. de ce polymérisat,  
100,0 p.p. de triacrylate de triméthylldéthane  
10 8,0 p.p. du composé I 1 et  
8,0 p.p. du composé II 1 dans  
1400,0 p.p. de méthyléthylcétone,

- on dépose sur un tissu en nylon (environ 80 mailles/cm) et on sèche. Après 4 minutes d'exposition du tissu revêtu de manière à former une image, sous  
15 un modèle positif au moyen d'une lampe à xénon de 8 kW à une distance de 72 cm, on développe l'image dans l'acétone. On obtient un patron sérigraphique utilisable.

Exemple 10

On prépare une solution de revêtement formée de :

- 20 400,0 p.p. d'un copolymérisat de styrène/anhydride maléique,  
200,0 p.p. d'un copolymérisat d' $\alpha$ -méthylstyrène/vinyltoluène,  
25,0 p.p. d'un polyvinylbutyral ayant un poids moléculaire moyen compris entre 30.000 et 35.000,  
500,0 p.p. de triacrylate de triméthylolpropane,  
25 1,0 p.p. du composé I 1  
4,0 p.p. du composé II 1 dans  
2000,0 p.p. de méthyléthylcétone et  
200,0 p.p. du monoéthyléther d'éthylèneglycol,  
et on filtre.

- 30 On revêt de cette solution une feuille en cuivre d'une épaisseur de 35 microns doublant un papier en résine phénolique. Après séchage, on applique sur la couche un revêtement en alcool polyvinylique de 1 à 2 microns d'épaisseur.

- On expose la plaque en cuivre revêtue sous un modèle négatif  
35 d'une image de montage pendant 2 minutes au moyen d'une lampe à xénon de

8 kW, on développe ensuite avec le révélateur aqueux alcalin mentionné à l'exemple 1 et on soumet finalement à une attaque chimique à 50°C au moyen d'une solution de  $\text{FeCl}_3$  dans de l'eau.

Le cuivre est alors éliminé aux emplacements dénudés et il en résulte une plaque conductrice comme on l'utilise dans l'industrie électrique.

#### Exemple 11

On dissout :

700,0 p.p. d'un terpolymère formé de 25 p.p. d'acide méthacrylique, 62,5 p.p. de méthacrylate de n-hexyle et de 12,5 p.p. de méthacrylate de méthyle comme liant,

560,0 p.p. d'un monomère comme décrit dans l'exemple 1 de la demande de brevet allemand OS n° 2.064.079 (produit de réaction de diisocyanate de 2,2,4-triméthyl-hexaméthylène avec le méthacrylate de  $\beta$ -hydroxyéthyle)

15 15,0 p.p. de diméthacrylate de triéthylèneglycol,  
2,0 p.p. du colorant bleu décrit dans l'exemple 2,  
5,0 p.p. du composé I 28, et  
5,0 p.p. du composé II 6, dans  
2500,0 p.p. de méthyléthylcétone, et  
200,0 p.p. d'alcool éthylique.

On filtre la solution et on en revêt une feuille de support en téréphtalate de polyéthylène de telle manière que le poids sec de la couche soit de 32 g/m<sup>2</sup>.

On applique la feuille revêtue au moyen d'un dispositif de laminage qu'on trouve dans le commerce sur la surface en cuivre d'un stratifié de cuivre-papier dur.

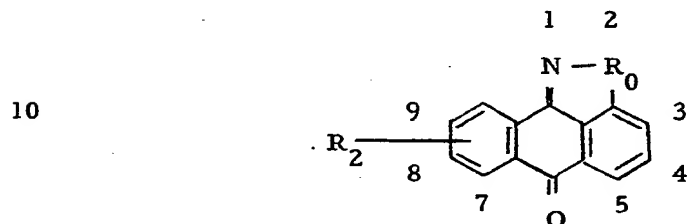
Après exposition pendant 2 minutes du stratifié sous un modèle positif d'une image de montage (lampe à xénon, 8 kW), on élimine la feuille de protection et on développe l'image de circuit dans une solution de carbonate de sodium à 0,8 %.

On renforce ensuite par voie galvanique les voies conductrices en cuivre et on les munit ensuite selon cette même technique d'un revêtement en plomb-étain.

On élimine la couche résistante par immersion dans de l'acétone. Par élimination du cuivre sans revêtement dans une solution de  $\text{FeCl}_3$ , on termine la fabrication photomécanique de la plaque conductrice.

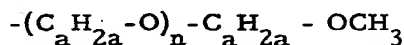
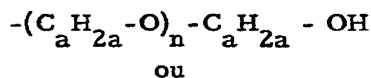
# REVENDECATIONS

1. Matière à copier photosensible contenant au moins un liant polymère, au moins un composé à insaturation éthylénique ayant au moins deux doubles liaisons polymérisables par addition et un système de photo-initiateurs, caractérisé en ce que le système de photo-initiateurs utilisé est constitué par au moins deux composants a et b, a étant au moins un composé de formule générale :



dans laquelle :

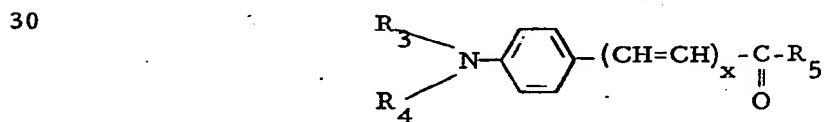
- R<sub>0</sub> représente O, S ou NR<sub>1</sub> et
- 15 R<sub>1</sub> est un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné saturé ou insaturé, non substitué ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical hydrocarboné saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, substitué par un groupe hydroxyle, alcoyle, alcoxycarbonyl, acyle, acyloxy et/ou un atome d'halogène, un groupe aralkyle ayant de 7 à 10 atomes de carbone, un groupe acyle ayant
- 20 de 2 à 18 atomes de carbone, ou un groupe polyalkylène-oxyde de formule générale :



- 25 dans laquelle a est un nombre compris entre 2 et 4, et n un nombre compris entre 1 et 10, et

R<sub>2</sub> est un atome d'hydrogène, un groupe alcoyle, un groupe alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, ou un atome d'halogène, et

b au moins un composé de formule générale :



dans laquelle :

- R<sub>3</sub> est un groupe alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone,
- 35 R<sub>4</sub> est un atome alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone et

$R_5$  est de l'hydrogène, un groupe alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un groupe alcoyle dont le groupe alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe aryle ayant de 6 à 12 atomes de carbone ou un groupe dialcoylaminostyryle, et

5         $x$  est égal à 0 ou 1.

2. Matière à copier photosensible selon la revendication 1, caractérisée en ce que le rapport en poids des composés de formule I et II est compris entre 2:98 et 98:2.

3. Matière à copier photosensible selon la revendication 1 ou 2,  
10 caractérisée en ce qu'elle est présente sous forme d'une couche photosensible sur un support.

4. Matière à copier photosensible selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle se trouve sous forme d'une solution dans un solvant.